

MINISTÈRE  
DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE

SERVICE  
de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

## BREVET D'INVENTION

Gr. 14. — Cl. 1.

N° 1.004.318



**Procédé pour la mise en marche de fours de réaction pour la synthèse Fischer-Tropsch.**

Société dite : KRUPP TREIBSTOFFWERK G. M. B. H. résidant en Allemagne.

Demandé le 4 avril 1947, à 14<sup>h</sup> 31<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 28 novembre 1951. — Publié le 28 mars 1952.

*(Brevet d'invention dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'article 11, § 7, de la loi du 5 juillet 1844 modifiée par la loi du 7 avril 1902.)*

Dans l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone en hydrocarbures à plusieurs atomes de carbone selon le procédé Fischer-Tropsch, il se présente, comme il est connu, des difficultés dans la réalisation technique de la synthèse, en ce que les catalyseurs, très sensibles au début de la réaction, réagissent de façon particulièrement violente, de sorte qu'il se produit très facilement des détériorations des catalyseurs. En outre, des catalyseurs frais, même lorsqu'on commence à opérer avec des précautions particulières pour éviter de fortes détériorations des catalyseurs, donnent lieu, au début de la réaction, à la formation de quantités indésirablement élevées de méthane.

Il a déjà été fait plusieurs propositions pour éviter ces difficultés. C'est ainsi, par exemple, qu'il est connu d'imprégner les catalyseurs, — après leur inactivation inhabituelle vis-à-vis de l'air effectué avec de l'acide carbonique, — avant de les introduire dans le four de réaction, avec des produits de réaction de la synthèse. Les catalyseurs ayant subi ce traitement préalable et imprégnés peuvent être introduits sans danger dans le four de catalyse. Mais, en marche, — en outre de difficultés qui se présentent lors de l'introduction des catalyseurs, la plupart du temps collants —, il se produit à nouveau, après un très court espace de temps, la même sensibilité excessive des catalyseurs, de sorte qu'il se présente les mêmes difficultés au point de vue de la conduite de la réaction que dans le cas de catalyseurs n'ayant pas subi de traitement préalable. Ceci doit être attribué au fait que les catalyseurs complètement imprégnés sont d'abord très inactivés, mais qu'ensuite, en particulier les couches supérieures, — étant donné que l'agent d'imprégnation est d'abord balayé de celles-ci —, reprennent rapidement leur activité et, parce qu'elles viennent en contact avec le gaz de synthèse frais, non dilué, sont détériorées particulièrement facilement, tandis que les couches situées par-dessous, encore com-

plètement inactivées, du catalyseur entrent en réaction avec du gaz de synthèse déjà partiellement transformé, de sorte que la transformation du gaz rétrograde naturellement fort et la production du four devient relativement petite.

Une autre proposition, en vue d'écarter les difficultés de la mise en service de catalyseurs frais, consiste à introduire les catalyseurs, inactivés vis-à-vis de l'air au moyen d'acide carbonique, dans le four sans leur avoir fait subir une imprégnation préalable et de les inactiver seulement dans le four au moyen d'agents d'imprégnation, de telle manière qu'il ne se forme des produits de synthèse que sur les couches supérieures des catalyseurs. Mais il a été constaté que ce procédé ne conduit qu'après un temps relativement long de mise en marche à des productions complètes du four, si l'on veut éviter de façon sûre des détériorations durables des catalyseurs. En outre, ce procédé n'est applicable que dans le cas de fours de synthèse sous pression normale, et, même avec ceux-ci, il entraîne des complications techniques importantes. La raison de ces faits devrait, de même que dans le procédé précédemment décrit, être attribuée à ce que du gaz de synthèse non transformé ou seulement faiblement transformé rencontre des couches de catalyseurs non inactivées et fortement actives, ce qui donne lieu au phénomène connu de l'accroissement indésirablement élevé de température et aux phénomènes qui en sont la conséquence. Une imprégnation répétée des couches supérieures de catalyseur pendant la marche ne change également rien à ce phénomène.

Il a été constaté qu'on peut éliminer les difficultés mentionnées, d'une manière particulièrement avantageuse, en introduisant les catalyseurs, le cas échéant inactivés au moyen d'acide carbonique, dans le four de catalyse, sans imprégnation préalable de ces catalyseurs, et en introduisant, en même temps qu'a lieu l'admission de gaz, dans la partie

supérieure du four de réaction, des agents d'imprégnation, qui proviennent de la synthèse, à l'état finement divisé. Ce procédé présente l'avantage qu'en particulier les couches supérieures de catalyseur, qui sont rencontrées par du gaz de synthèse frais, non transformé, sont le plus fortement inactivées et restent également, pendant toute la durée de mise en marche, le plus fortement inactivées, tandis que l'inactivation des couches plus profondes de catalyseur devient progressivement plus faible. Le nouveau procédé permet une conduite facile de la mise en marche du four par le fait que la quantité de l'agent d'imprégnation injecté peut constamment être déterminée d'après l'allure de la réaction dans le four. Il a été constaté que ce procédé permet une mise en marche particulièrement régulière, en particulier aussi des fours à pression moyenne, ce qui a jusqu'ici, comme il est connu, été particulièrement difficile. On parvient ainsi, en un temps très court, à des proportions complètes du four, sans observer au début de la réaction la formation indésirable élevée de méthane et la séparation de carbone.

Contrairement au mode opératoire qui a été proposé jusqu'ici, on met le four en marche, selon le présent procédé, non pas du haut vers le bas, mais du bas vers le haut — bien que le gaz de synthèse soit chargé par le haut —, car les couches supérieures de catalyseur sont, pendant toute la durée de mise en marche, en raison de l'addition permanente d'agents d'imprégnation, le plus fortement inactivées, tandis que l'activité des couches inférieures de catalyseur est toujours plus grande. Mais comme le gaz de synthèse, en atteignant les zones inférieures du four, est partiellement transformé, les conditions les plus favorables pour une mise en marche optimum du four sont ainsi réalisées. Dès que le four travaille normalement, on diminue progressivement l'addition de l'agent d'imprégnation et pour finir on l'arrête complètement. Le présent procédé présente en outre encore l'avantage que la réaction a lieu, pendant la période de mise en marche, pratiquement en phase liquide, de sorte que l'évacuation de chaleur pendant la période critique est particulièrement bonne.

Comme agents d'imprégnation, il entre en ligne

de compte en particulier des produits d'hydrogénation d'oxyde de carbone, que l'on débarrasse toutefois avantageusement, par un lavage préalable par une lessive, de constituants acides. On emploie avantageusement des fractions dont la température d'ébullition est supérieure à la température de synthèse, c'est-à-dire par exemple une fraction à point d'ébullition compris entre 220-230° C. On peut naturellement aussi partir de fraction à point d'ébullition compris dans un intervalle plus ou moins étendu. Il y a lieu d'attacher une valeur particulière à une distribution extrêmement fine de l'agent d'imprégnation, ce qu'on peut atteindre avec les moyens connus à cet effet, par exemple par l'utilisation de tuyères, plaques filtrantes, etc. Comme avantage additionnel du nouveau procédé, on peut finalement encore mentionner que le dispositif pour l'inactivation des catalyseurs peut également être utilisé pour l'extraction des fours.

#### RÉSUMÉ.

L'invention concerne :

1° Un procédé pour la mise en marche de fours, travaillant suivant le procédé à pression normale ou à pression moyenne, pour la réaction de la synthèse Fischer-Tropsch, par imprégnation des catalyseurs, le cas échéant préalablement inactivés avec de l'acide carbonique, avec des produits propres à la synthèse dans le four de réaction, caractérisé en ce qu'on introduit l'agent d'imprégnation, pendant la mise en marche du four de réaction, en même temps que le gaz de synthèse, par le haut, à l'état finement divisé, dans le four et en ce qu'on diminue l'addition de l'agent d'imprégnation progressivement à mesure que la production du four augmente et en ce qu'on arrête finalement complètement cette addition de l'agent d'imprégnation;

2° Un mode d'exécution du procédé selon 1°, dans lequel on introduit l'agent d'imprégnation, au commencement de la mise en marche du four de la réaction, en une quantité telle que la synthèse a lieu pratiquement en phase liquide.

Société dite :

KRUPP TREIBSTOFFWERK G. M. B. H.

Par procuration :

ARMENGAUD aîné.